

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06093070 A**(43) Date of publication of application: **05.04.94**

(51) Int. Cl.

C08G 18/08
C08G 18/08
C08J 9/02
D01F 6/70
// C08L 75:04

(21) Application number: **03329524**(22) Date of filing: **18.11.91**(71) Applicant: **NIPPON POLYURETHANE IND
CO LTD**

(72) Inventor: **YOKOTA HIROYOSHI**
MURAMATSU HIDEAKI
MAEDA YOSHIAKI
WATANUKI JUNICHI
YANO AKIYOSHI

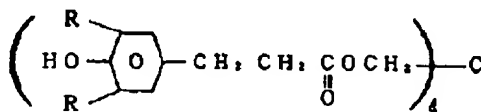
**(54) METHOD FOR MODIFYING AND MOLDING
THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the polyurethane molded product stable in modification moldability and excellent in heat resistance by modifying and molding a polyurethane resin with a polyisocyanate compound preliminarily mixed with a specific oxidation stabilizer.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. of a polyisocyanate compound is preliminarily mixed with 0.05-2 pts.wt. of a hindered phenol compound of the formula (R is t-butyl), mixed with a thermoplastic polyurethane resin, and subsequently thermally molded. The polyisocyanate compound is preferably a preliminary polymer produced by reacting diphenylmethane diisocyanate with a polyether polyol having a mol.wt. of 60-5000 and an NCO group content of 2-29wt.%. The polyether polyol is preferably poly(oxotetramethylene) glycol produced by the ring-opening polymerization of THF.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93070

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月 5 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08	NGS	8620-4 J		
	NGA	8620-4 J		
C 0 8 J 9/02	C F F	9268-4 F		
D 0 1 F 6/70		Z 7199-3 B		
// C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-329524

(22)出願日 平成 3 年(1991)11月18日

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 8 号

(72)発明者 横田 博栄

神奈川県横浜市保土ヶ谷区帷子町 1 - 4 -
1

(72)発明者 村松 秀昭

神奈川県横浜市港南区上永谷 5 - 23 - 13

(72)発明者 前田 義昭

神奈川県横浜市港南区上永谷 5 - 23 - 13

(72)発明者 綿貫 純一

神奈川県横浜市戸塚区上柏尾町 565

(72)発明者 矢野 哲祥

神奈川県逗子市逗子 7 - 1 - 13

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン樹脂の改質成形方法

(57)【要約】

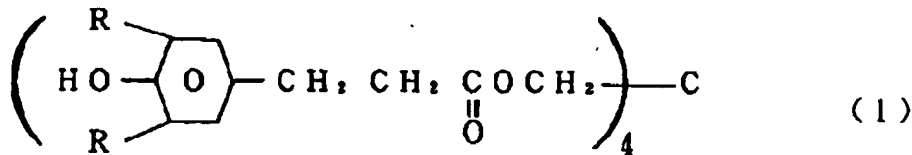
【目的】本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂のポリイソシアネート化合物による改質成形方法を提供する。

【構成】熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物に特定のヒンダードフェノール系化合物を添加混合したものから構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱成形する *

*に際し、ポリイソシアネート化合物に下記一般式(1)で表わされる特定のヒンダードフェノール系化合物



(式中、Rはt-ブチル基を示す。)をあらかじめ、0.05~2.0重量部を添加した該ポリイソシアネート化合物を添加混合後成形することを特徴とするポリウレタン樹脂の改質成形方法。

【請求項2】 該ポリイソシアネート化合物が、分子量60~5000のポリエーテルポリオールとジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させて得た予備重合体であり、その分子量が300~6000、そのNCO含有率が2~29重量%である請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂の改質成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂のポリイソシアネート化合物による改質成形方法に関する。さらに詳しくは、熱可塑性ポリウレタン樹脂にポリイソシアネート化合物を添加混合後成形するに際し、添加剤によって改質形成の安定化と、優れた耐熱性を有するポリウレタン成形物を得る方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ポリウレタン樹脂は、優れた物理的性質、例えば、高い引張強度、耐疲労性、良好な低温柔軟性耐摩耗性を有している。これらの特性から、射出成形によってパッキン類、各種機械部品、自動車部品、電子機器部品等が生産されており、また押出成形によって、ベルトホース、チューブ、シート等にも成形加工されている。さらに、熔融紡糸法によって、ポリウレタン弾性糸も生産されている。しかしながら、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、基本的には線状構造であるため、熱硬化性ポリウレタン樹脂にくらべ耐熱性が劣り、耐熱性を要求される用途への使用が制限されている。そこで、上記欠点を補うために、成形時あるいは成形後に熱可塑性ポリウレタン樹脂の分子内に架橋構造を持たせ、熱硬化性もしくは、熱硬化性に近似したポリウレタン樹脂に転化させる方法として、例えば、次に記述する方法が知られている。

【0003】 1) イソシアネート基含有化合物を前記化合物と反応しない熱可塑性樹脂と混和し、得られた混和物を熱可塑性ポリウレタン樹脂に配合し、次いでこの配合物を成形機に供して成形する方法(特公昭58-2063)。

2) 熱可塑性ポリウレタン弾性体を熔融紡糸するに際し、熔融した該ポリウレタン樹脂に分子量400以上の

※ポリイソシアネート化合物を添加混合後紡糸する方法(特公昭58-46573)。

10 3) 熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱成形するに際し、該ポリウレタン樹脂に分子量300以上のポリイソシアネート化合物を添加混合後成形する方法(特公平-1-25328)。

4) 熱可塑性ポリウレタン樹脂にトリレンジイソシアネート二量体を添加混合後、熱成形する方法等がある。

【0004】 これらの方法は、熱可塑性ポリウレタン樹脂中のウレタン結合とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とが反応してアロファネート結合、樹脂中にウレア結合が存在する場合にはビウレット結合を形成しつつ、架橋構造を有したポリウレタン樹脂に転化せしめる方法で、熱可塑性ポリウレタン樹脂の改質に有効に利用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、これらの改質方法においては、成形機の連続運転時間の経過とともに成形上の種々の問題が発生する。例えば、押出成形では、樹脂圧変動によるチューブ径寸法の変動、チューブ表面への不溶融物の付着、熔融紡糸では、ろ過圧の上昇、糸径の変動および糸切れ、射出成形ではショートショットや不溶融物の混入による成形不良品の発生等があげられる。さらには、いずれの成形においても上記現象とあいまって、耐熱性向上が不十分となり、目標物が得られないことも問題点としてあげられている。

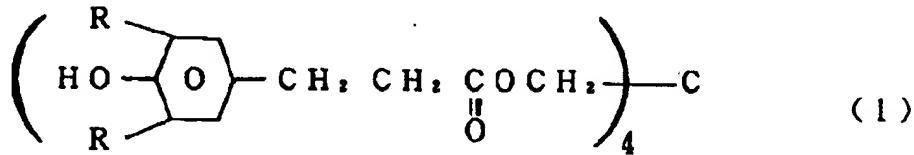
【0006】 この原因の多くは、熱可塑性ポリウレタン樹脂および改質剤として添加されるポリイソシアネート化合物が高温下で複雑に反応し、結果的に不溶融物が成形機内で生成されることによると考えられ、特にポリエーテル系ポリウレタン樹脂で問題となることが多い。すなわち、本発明の目的は、熱可塑性ポリウレタン樹脂のポリイソシアネート化合物添加混合による改質成形において、架橋反応を安定化させることによって、連続成形時間の延長を計るとともに、優れた耐熱性能を有するポリウレタン成形物を得る方法を提供することである。

【0007】

【問題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究検討の結果、熱成形を想定した高温下でのポリウレタン樹脂、特にポリエーテル系ポリウレタン樹脂の熱酸化の抑制に着目し、特定の酸化防止剤の添加により改質成形の安定化が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、熱可塑性

ポリウレタン樹脂を熱成形するに際し、ポリイソシアネート化合物に下記一般式(1)で表わされる特定のヒン *

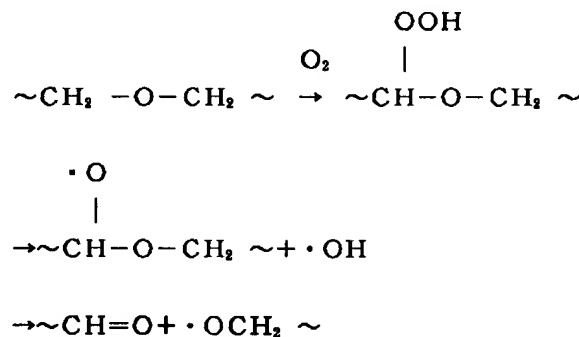
* ダードフェノール系化合物



(式中、Rはt-ブチル基を示す。)をあらかじめ、0.05~2.0重量部を添加した該ポリイソシアネート化合物を添加混合後成形することを特徴とするポリウレタン樹脂の改質成形方法である。

※ポリエーテル系ポリウレタンは熱による劣化が大きい。これは、エーテル結合が熱酸化を受けやすいことに起因している。この熱酸化は、化学式(1)に示す機構にしたがって進行すると考えられている。

【0008】ポリウレタン樹脂の耐熱性において、特に ※



(1)

【0009】このため、熱成形においては、少なからず上記反応がおこっていることは容易に推定できる。そして、ポリイソシアネート化合物が添加混合された熱成形機内では、イソシアネート基の反応も関与するため複雑に反応が進行し、結果的に3次元網状化した不溶融物が生成されると考えられる。さらに、ポリイソシアネート化合物がポリエーテルポリオールで変性されている場合、この挙動はいっそう顕著になる。

【0010】上記酸化劣化を防止するために種々の酸化防止剤を使用することはよく知られている。しかしながら、これらの多くの酸化防止剤は熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成時あるいは、ペレット化時に添加されるため熱履歴を受け、熱成形時には、酸化防止効果が低下してしまっている。このため、ポリイソシアネート化合物の添加混合をとまなう改質成形においては、成形の安定化を計り、優れた耐熱性を有する成形物を得るためには、酸化防止効果の維持が重要となる。

【0011】すなわち、改質剤として使用されるポリイソシアネート化合物に一般式(1)で示される特定のヒンダードフェノール系化合物を添加混合し、改質成形に供することによって、優れた成形安定性と優れた耐熱性を有する成形物を得ることができた。

【0012】次に、該ヒンダードフェノール化合物をポリイソシアネート化合物に添加することは、熱可塑性ポリウレタン樹脂に添加する場合にくらべ、はるかに熱履歴を受けることが少なく、該ヒンダードフェノール化合物の酸化防止効果の維持にとって有効である。熱履歴の観点から熱可塑性ポリウレタン樹脂に使用直前に添加

★形機内でのポリウレタン樹脂とのすみやかな相溶は望めず、その効果を期待することはできない。さらに、ポリイソシアネート化合物への該ヒンダードフェノールの添加は、該ポリイソシアネート化合物そのものの耐熱安定化にも有効に作用していることはいうまでもない。特に該ポリイソシアネート化合物がポリエーテルポリオールで変性されたものである場合、いっそうその効果が発揮される。

【0013】本発明の一般式(1)で示されるヒンダードフェノール化合物をポリイソシアネート化合物に添加する方法は、種々の方法がある。ポリイソシアネート製造の初期段階に添加してもよいし、逆に最終段階で添加してもよい。さらに成形機にポリイソシアネート化合物が供される直前に添加してもよい。いずれの場合もポリイソシアネート化合物中に該ヒンダードフェノール化合物が均一に分散されていることが必要である。また混合方法はあらゆる公知の方法が適用できるが、混合に際し、必要以上の熱履歴を与えることは好ましいことではない。

【0014】本発明における一般式(1)に示されるヒンダードフェノール化合物のポリイソシアネート化合物への添加量は、ポリイソシアネート化合物100重量部に対して、0.05~2.0重量部である。0.05重量部より少ない場合は、ほとんど効果がなく、2.0重量部より多く添加しても効果の向上は少ない。好ましい添加量としては、0.1~1.0重量部である。

【0015】本発明に使用するポリイソシアネート化合物は、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略す)と化合物60~50000のポリエーテルポリオ

ールとを反応させて得られる分子量300~6000、そのNCO含有率2~29重量%の予備重合体が好ましい。

【0016】ポリイソシアネート化合物を得るためのポリエーテルポリオールとしては、開始剤として水、多価アルコール、多価フェノール、アルカノールアミン、モノあるいはポリアミンなどを使用し、環状エーテル類を付加重合させたものである。このポリエーテルポリオールの官能基数は、2から8が好ましく、さらには2から3が好ましい。

【0017】開始剤としての多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、メチルグリコキサイド、デキストロール、ソルビトール、シュクロースなどが挙げられる。開始剤としての多価フェノールとしては、フェノール-アルデヒド初期縮合物、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどが挙げられる。

【0018】開始剤としてのアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、モノあるいはポリアミンとしては、アニリン、ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。

【0019】環状エーテル類としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エピクロロヒドリンおよびこれらのハロゲン置換化合物などが挙げられる。

【0020】またテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(以下PTMGと略す)等があり、好ましいポリエーテルポリオールはPTMGである。

【0021】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、文中「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0022】ポリイソシアネート化合物の調整

(1) ポリイソシアネート化合物A

分子量850のPTMG 170部とMDI 100部とを80℃で3時間反応させ、NCO含有率6.2%の未満にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を調製した。

(2) ポリイソシアネート化合物B

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、イルガノックス1010(チバガイギー製、一般式(1)で示される化合物、以後I-1010と略す)0.3部を添加し、80℃で1時間攪拌混合した。

(3) ポリイソシアネート化合物C

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、I-1010 0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

(4) ポリイソシアネート化合物D

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、I-1010 1.0部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

(5) ポリイソシアネート化合物E

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、ヨシノックスBHT(吉富製薬製、ヒンダードフェノール系化合物、以後BHTと略す)0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

【0023】(6) ポリイソシアネート化合物F

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、イルガノックス1035(チバガイギー製ヒンダードフェノール系化合物、以後I-1035と略す)0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

(7) ポリイソシアネート化合物G

20 ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、イルガノックス1076(チバガイギー製、ヒンダードフェノール系化合物、以後I-1076と略す)0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

(8) ポリイソシアネート化合物H

30 ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、イルガノックス1098(チバガイギー製、ヒンダードフェノール系化合物、以後I-1098と略す)0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

(9) ポリイソシアネート化合物I

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、イルガノックス245(チバガイギー製、ヒンダードフェノール系化合物、以後I-245と略す)0.5部を添加して、ポリイソシアネート化合物Bと同じ方法で調製した。

【0024】(10) ポリイソシアネート化合物J

40 分子量650のPTMG 143部とMDI 100部とを80℃で3時間反応させ、NCO含有率6.2%の未満にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を調製した。

(11) ポリイソシアネート化合物K

ポリイソシアネート化合物J 100部に対し、I-1010 0.3部を添加し、60℃で1時間攪拌混合した。

(12) ポリイソシアネート化合物L

ポリイソシアネート化合物J 100部に対し、I-1010 1.0部を添加して、ポリイソシアネート化合物Kと同じ方法で調製した。

【0025】(13) ポリイソシアネート化合物M

分子量2000のPTMG 150部とMDI 100部とを80℃で3時間反応させ、NCO含有率10.9%の未満にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を調製した。

(14) ポリイソシアネート化合物N

ポリイソシアネート化合物M 100部に対し、I-1010 0.3部を添加し、70℃で1時間攪拌混合した。

(15) ポリイソシアネート化合物P

ポリイソシアネート化合物A 100部に対し、I-1010 1.0部を添加して、ポリイソシアネート化合物Nと同じ方法で調製した。

【0026】実施例1

あらかじめ200℃に調整したラボプラストミル（東洋精機製）の混合槽に、N-4330（日本ポリウレタン工業製、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン樹脂、硬さ83° A）60gを仕込み、回転数60rpmで2分間混練した。ついで、80℃に調整したポリイソシアネート化合物Bを9g添加し、同じ回転数で9時間混練した。この間、混練におけるトルクの変化を追跡し、最高のトルク値を求めた（図1参照）。9時間後、混練した試料を厚さ2mmのシートに圧縮成形し、動的粘弾性測定装置（オリエンテック製）に供して、110ヘルツで貯蔵弾性率（E'）を測定し、流動点を求めた（図2参照）。結果を表1に示す。

【0027】実施例2

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Cを使用して行なった。結果を表1に示す。

【0028】比較例1

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Aを使用して行なった。結果を表1に示す。

【0029】実施例3

あらかじめ、205℃に調整したラボプラストミル（東洋精機製）の混合槽に、P390（日本ポリウレタン工業製、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン樹脂、硬さ90° A）60gを仕込み、回転数60rpmで2分間混練した。ついで80℃に調整したポリイソシアネート化合物Cを12g添加し、同じ回転数で9時間混練した。この間混練におけるトルクの変化を追跡し、最高のトルク値を求めた。9時間後、混練した試料を厚さ2mmのシートに圧縮成形し、動的粘弾性測定装置（オリエンテック製）に供して、110ヘルツで貯蔵弾性率（E'）を測定し、流動点を求めた。結果を表1に示す。

【0030】比較例2

実施例3と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Aを使用して行なった。結果を表1に示す。

あらかじめ210℃に調整したラボプラストミル（東洋精機製）の混合槽に、P395（日本ポリウレタン工業製、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン樹脂、硬さ95° A）60gを仕込み、回転数60rpmで2分間混練した。ついで80℃に調整されたポリイソシアネート化合物Dを14g添加し、同じ回転数で9時間混練した。この間混練におけるトルクの変化を追跡し、最高のトルク値を求めた。9時間後、混練した試料を厚さ2mmのシートに圧縮成形し、動的粘弾性測定装置（オリエンテック製）に供して、110ヘルツで貯蔵弾性率（E'）を測定し、流動点を求めた。結果を表1に示す。

【0032】比較例3

実施例4と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Aを使用して行なった。結果を表2に示す。

【0033】比較例4

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Eを使用して行なった。結果を表2に示す。

20 比較例5

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Fを使用して行なった。結果を表2に示す。

比較例6

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Gを使用して行なった。結果を表2に示す。

【0034】比較例7

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Hを使用して行なった。結果を表2に示す。

比較例8

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物としてポリイソシアネート化合物Iを使用して行なった。結果を表2に示す。

【0035】実施例5

スクリー直径45mm、L/D=25の単軸押出機の前端に、ベルトダイと直結したエレメント数10個を有する静止系混練装置を配設し、P390（日本ポリウレタン工業製、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン樹脂、硬さ90° A）をホッパーから定量フィーダーで供給し、一方80℃に調整したポリイソシアネート化合物Cを計量ポンプを介して静止系混練装置に、P390 100部に対し、20部の割合で供給して、熔融したP390とポリイソシアネート化合物Cとを混練しつつ、厚さ2mmのベルトを連続して成形した。成形開始から8時間何ら問題なく成形でき、ベルトに異物は認められなかった。

【0036】比較例9

実施例5と同じ処法と操作で、ポリイソシアネート化合物

物としてポリイソシアネート化合物Aを使用して、P390のベルト成形を行なったが、成形開始2.5時間ころから、吐出の変動がみられ、さらにベルト表面や内部に異物が認められたため、3.5時間で中止した。

【0037】実施例6

実施例1と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Kを使用して行なった。結果を表3に示す。

【0038】実施例7

実施例6と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Lを使用して行なった。結果を表3に示す。

【0039】比較例10

実施例6と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Jを使用して行なっ *

*た。結果を表3に示す。

【0040】実施例8

実施例3と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Nを使用して行なった。結果を表3に示す。

【0041】実施例9

実施例8と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Pを使用して行なった。結果を表3に示す。

【0042】比較例11

実施例8と同じ処法と操作でポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物Mを使用して行なった。結果を表3に示す。

【0043】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
熱可塑性 ポリウレタン樹脂	N-4330	同左	P390	P395	N-4330	P390
ポリイソシアネート 化合物	B	C	C	D	A	A
添加剤	I-1010	同左	同左	同左	なし	なし
添加部数 (注1)	0.3	0.5	同左	1.0	—	—
ポリイソシアネート 化合物添加量 (注2)	15	同左	20	23	15	20
混練時最高トルク (kg・m)	1.53	1.63	2.13	2.45	2.13	2.67
流動点 (℃)	85	90	74	119	62	53

【0044】

【表2】

	比較例					
	3	4	5	6	7	8
熱可塑性 ポリウレタン樹脂	P395	N-4330	同左	同左	同左	同左
ポリイソシアネート 化合物	A	E	F	G	H	I
添加剤	なし	BHT	I-1035	I-1076	I-1098	I-245
添加部数 (注1)	—	0.5	同左	同左	同左	同左
ポリイソシアネート 化合物添加量 (注2)	23	15	同左	同左	同左	同左
混練時最高トルク (kg・m)	3.12	2.32	2.53	2.06	2.86	3.16
流動点 (℃)	101	42	43	48	46	53

【0045】

【表3】

	実施例				比較例	
	6	7	8	9	10	11
熱可塑性 ポリウレタン樹脂	N-4330	同左	P390	同左	N-4330	P390
ポリイソシアネート 化合物	K	L	N	P	J	M
添加剤	I-1010	同左	同左	同左	なし	なし
添加部数 (注1)	0.3	1.0	0.3	1.0	—	—
ポリイソシアネート 化合物添加量 (注2)	15	15	20	20	15	20
混練時最高トルク (kg・m)	2.35	2.00	1.98	1.90	2.40	2.10
流動点 (℃)	90	95	105	112	50	43

注1) ポリイソシアネート化合物100部に対する添加部数

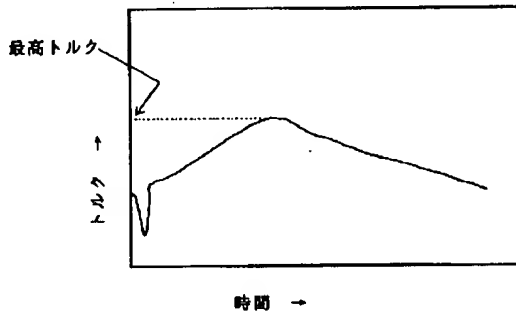
注2) 熱可塑性ポリウレタン樹脂100部に対する添加部数

【0046】

【表4】本発明は、以上説明したように、熱可塑性ポリ

ウレタン樹脂のポリイソシアネート化合物添加混合による。改質成形において、成形性の安定化を実現するとともに、優れた耐熱性を有するポリウレタン成形物を提供することができ、工業上きわめて有用である。特に耐熱性を必要とする糸を長時間安定して生産することが必要なポリウレタン弾性糸の製造において、有効に利用できる。

【図1】



* 【図面の簡単な説明】

【図1】熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物の混練におけるトルク変化。最高トルクが低いほど安定した成形性を示す。

【図2】熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物との混練後試料の貯蔵弾性率 (E') の温度変化、流動点が高いほど耐熱性を示す。

【図2】

